

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-187904

(P2002-187904A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl.⁷C 08 F 2/18
212/34
220/20

識別記号

F I

C 08 F 2/18
212/34
220/20

テーマコード(参考)

4 J 0 1 1
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2000-388912(P2000-388912)

(22)出願日

平成12年12月21日(2000.12.21)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 青山 哲也

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 佛原 道男

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 熊谷 雄五

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

最終頁に続く

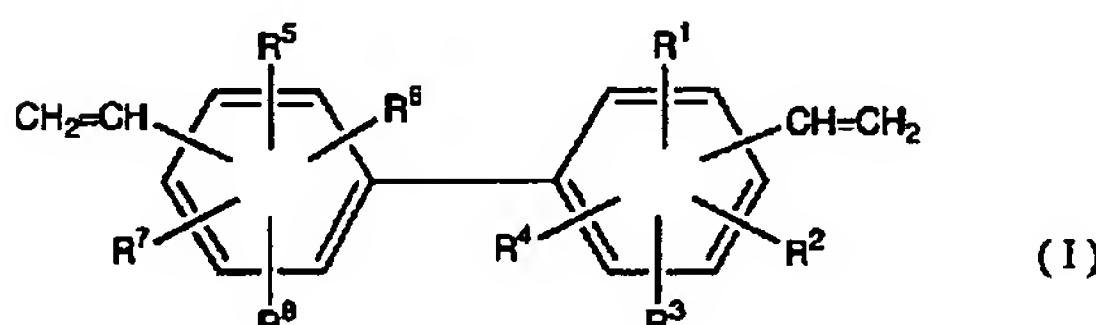
(54)【発明の名称】架橋共重合体粒子及びその製造法

(57)【要約】

【課題】回収率に優れ作業性の良い固相抽出用吸着剤
に有用な架橋共重合体粒子及びその製造法を提供する。

【解決手段】(a)一般式(I)

【化1】



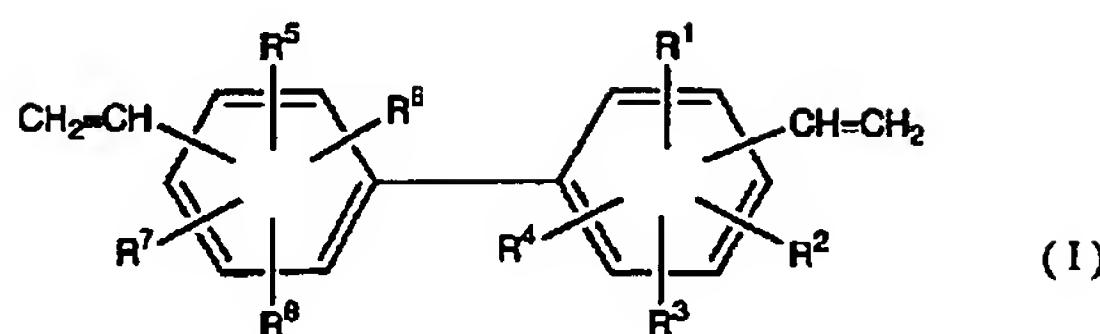
(式中、R¹～R⁸は各々独立した水素原子、炭素数1～20のアルキル基、水酸基又はハロゲン原子を表わす)で示される単量体20～70重量部と(b)多価アルコールポリ(メタ)アクリル酸エステル30～80重量部を水性懸濁重合した架橋共重合体粒子の製造法。

English abstract
attached to back

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 一般式 (I)

【化1】



(式中、R¹～R⁸は各々独立した水素原子、炭素数1～20のアルキル基、水酸基又はハロゲン原子を表わす)で示される単量体20～70重量部と(b)多価アルコールポリ(メタ)アクリル酸エステル30～80重量部を水性懸濁重合した架橋共重合体粒子の製造法。

【請求項 2】 一般式 (I) がジビニルジフェニルである請求項1の製造法で得られる架橋共重合体粒子。

【請求項 3】 請求項1又は2記載の製造法によって得られる架橋共重合体粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固相抽出用吸着剤のための架橋共重合体粒子及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、液体中からの試料の抽出には、液一液抽出法が多く用いられてきたが、作業の煩雑さ、溶媒を多量に使用する等の問題があった。

【0003】 現在では、シリカ系及びポリマー系多孔性粒子の合成法の発達に伴い作業が簡単で溶媒の使用量も少なく多量の試料を処理することができる固相抽出法が用いられるようになってきた。固相抽出に用いられる粒子は以下のようなものが知られている。

(1) シリカゲル又はシリカゲルの表面を化学修飾した化学結合型シリカゲル

(2) スチレン-ジビニルベンゼン共重合体

(3) (メタ)アクリル酸エステル共重合体

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記(1)の化学結合型シリカゲルを農薬や食肉中の残留合成抗菌剤などを分析する環境分析に用いた場合、シリカ内に含まれる不純物の影響で一部の試料が分解を起こすという問題点がある。

【0005】 上記(2)のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体は、疎水性が強いため水溶液を処理する際の作業性が悪くなるという問題点がある。

【0006】 上記(3)の(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、親水性が強いため試料の回収率が低下するという問題点がある。また、共重合体が充てんされた抽出管のコンディショニング及び濃縮後の抽出に用いられる有機溶媒により共重合体が膨潤し作業性が悪くなるという問題点がある。

【0007】 本発明は、このような問題点を解決し、回収率に優れ作業性の良い固相抽出用吸着剤に有用な架橋共重合体粒子及びその製造法を提供するものである。

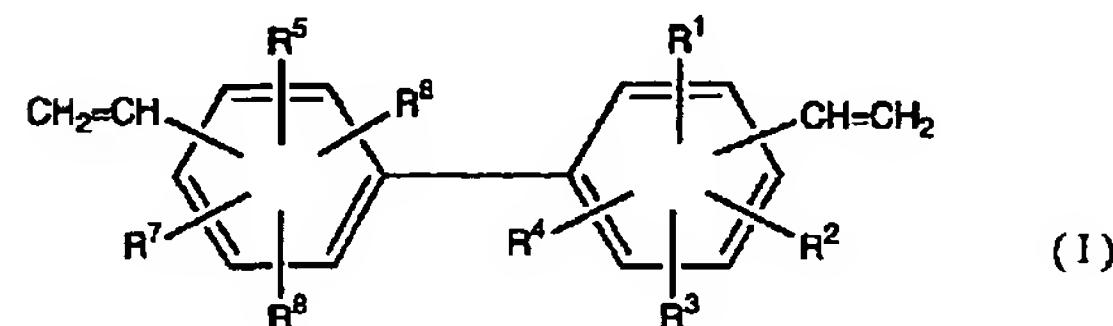
【0008】

【課題を解決するための手段】 (1) (a) 一般式

(I)

【0009】

【化2】



(式中、R¹～R⁸は各々独立した水素原子、炭素数1～20のアルキル基、水酸基又はハロゲン原子を表わす)で示される単量体20～70重量部と(b)多価アルコールポリ(メタ)アクリル酸エステル30～80重量部を水性懸濁重合した架橋共重合体粒子の製造法。

(2) 一般式 (I) がジビニルジフェニルである

(1) の製造法で得られる架橋共重合体粒子。

(3) (1) 又は(2)記載の製造法によって得られる架橋共重合体粒子に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明に用いられる(a)一般式(I)で示される化合物において、式中のR¹～R³は、各々独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、水酸基又はハロゲン原子が挙げられる。炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の直鎖状アルキル基であっても、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基等の枝分かれ状のアルキル基であってもよい。また、ハロゲン原子としては、Cl, Br, F, I等が挙げられる。具体的には、一般式(I)の式中R¹～R³が水素原子である単量体としては、ジビニルビフェニル等が挙げられる。特に純度は限定されないが、純度50%以上のものを使用することが望ましい。

【0011】 本発明に用いられる(b)多価アルコールポリ(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のようなアルキレングリコールジビニルエステル、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート等のポリアルキレングリコールのジビニルエステル、グリセリンのジ又はトリアクリレート、グリセリンのジ又はトリメタクリレート、トリメチロールプロパンのジ又はト

リアクリレート、トリメチロールプロパンのジ又はトリメタクリレート、テトラメチロールメタンのジ、トリ又はテトラアクリレート、テトラメチロールメタンのジ、トリ又はテトラメタクリレート、エチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリプロピレングリコールジアリルエーテル、グリセリンのジ又はトリアリルエーテル、トリメチロールプロパンのジ又はトリアリルエーテル、テトラメチロールメタンのジ、トリ又はテトラアリルエーテル、メタクリル酸エノキシエチル、メタクリル酸エノキシジエチレングリコール、メタクリル酸エノキシテトラエチレングリコール、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジシクロペンテニル、メタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸N-ビニル-2-ピロリドン、メタクリロニトリル、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル等のビニル系单量体が挙げられる。これらの化合物は、単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0012】水性懸濁重合は、水性媒体中で懸濁重合を行うものであるが、この水性媒体としては、水は必須であり、また、懸濁系の安定性を阻害しない範囲で、水溶性有機溶媒を溶解した水を使用してもよい。

【0013】水性懸濁重合は、重合開始剤の存在下で行う。重合開始剤としては、過酸化物系ラジカル開始剤、アゾ系ラジカル開始剤が好ましく、例えば、過酸化ベンゾイル、過安息香酸2-エチルヘキシル、過酸化アセチル、過酸化イソブチリル、過酸化オクタノイル、過酸化ラウロイル、過酸化ジtert-ブチル、クメンヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、4,4,6-トリメチルシクロヘキサンジtert-ブチルペルオキシケタール、シクロヘキサンペルオキシド、メチルシクロヘキサンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、シクロヘキサンジtert-ブチルペルオキシケタール、アセトンジtert-ブチルペルオキシケタール、ジイソプロピルヒドロペルオキシド等の過酸化物系ラジカル重合開始剤、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス

(2,4-ジメチルバレロニトリル)、(1-フェニルエチル)アゾジフェニルメタン、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカーボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-フ

エニルアゾー2、4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)等のアゾ系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤を1種又は2種以上使用することができる。

【0014】ラジカル重合開始剤は、ビニル基を1個有する单量体100重量部に対して0.05~10重量部使用される。使用量が0.05重量部未満では重合時間が長くなり、また未反応の单量体が重合体微粒子中に残存して好ましくない。一方、使用量が10重量部を越える場合は重合開始剤が無駄であるばかりでなく、重合中の発熱制御が難しく、分子鎖長が不十分等の問題が発生する。この使用量は单量体の種類などにより適宜決められるものであるが、好ましくは单量体の総量対して0.1~4.0重量%使用される。

【0015】水性懸濁重合は、分散剤の存在下で行う。分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、アルキセルロース、ヒドロキシアルキセルロース、カルボキシアルキセルロース等の水溶性セルロース誘導体、ポリアクリル酸ナトリウムなどの高分子保護コロイド、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト等の難溶性りん酸塩が挙げられる。分散剤は、水に対して0.001~50重量%の範囲で使用されるのが好ましい。

【0016】粒径調節のために必要に応じて分散助剤として陰イオン系界面活性剤を重合系に添加したり、单量体や水と難溶性の有機溶媒の水への溶解性を防ぐために水溶性無機塩を重合系に添加することができる。

【0017】(a), (b)成分の化合物、分散剤、重合開始剤及び必要に応じて用いられる分散助剤、有機溶媒は、これらを予め混合して復は各々に水性媒体に添加して分散させる。この場合、よく分散させるためにホモミキサー等により高速攪拌(3000~8000 rpm)するのが好ましく、この高速攪拌は、重合初期まで行うことができる。

【0018】これ以降の重合は、プロペラ攪拌機等を用いて通常の攪拌下(10~1000 rpm)で行う。なお、水性媒体は、(a), (b)成分及び有機溶媒の総量に対して1~50重量倍使用するのが好ましい。この場合、水性媒体としては、水が使用されるが、懸濁系の安定性を阻害しない範囲で水溶性有機溶媒を溶解して含む水を使用してもよい。重合時に水に不溶性又は難溶性的有機溶媒を添加することにより、生成する架橋共重合体粒子を多孔性にすることができる。

【0019】本発明で用いられる水に不溶性又は難溶性的有機溶媒は、25°Cで水100gに対して溶解量が15g以下のものであり、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ヘプタノール、イソアミルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等の脂肪族又は芳香族エステル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキサン、オクタン、デカン等、公知のものが使用でき

る。これらの有機溶媒は、得られる重合体の元となる単量体の種類によって適宜使い分けられ、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0020】これらの有機溶媒の配合割合は、多孔性の点からビニル単量体総量に対して5～300重量%、好ましくは20～200重量%、より好ましくは50～100重量%にされる。この配合割合が5重量%未満であったり、300重量%を超えると所望の多孔性が得られにくくなる。重合反応は、通常、60～90℃の温度範囲で、5～10時間進行させる。

【0021】以上のようにして得られた粒径1～200μm、好ましくは20～150μmの球状粒子は、必要に応じて分級し、固相抽出用吸着剤として使用できる。

【0022】

【実施例】次に、実施例により本発明を説明する。

【0023】実施例1

本発明における一般式(I)の化合物として52%ジビニルビフェニル(異性体混合物)100g、エチレングリコールジメタクリレート100g水に不溶性又は難溶性の有機溶媒として酢酸ブチル200g、イソアミルアルコール50g及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル1.0gの混合物を0.1%メチルセルロース水溶液1.0リットル中に懸濁させ、ホモミキサーを使用して高速攪拌下(1500rpm)、70℃で約1時間攪拌し、油滴の粒径を30～100μmに調整した。その後、普通のプロペラ攪拌装置に移して攪拌しながら(200rpm)80℃で6時間反応させて架橋共重合体粒子を得た。

【0024】この粒子をろ過してイオン交換水5リットル次いでアセトン2リットルで洗浄後、真空乾燥した。得られた粒子を40～90μmに分級し、固相抽出用吸着剤とした。

【0025】図1に示すように、この吸着剤2を樹脂製のフィルター1がセットされた樹脂製のリザーバー3に0.5g充てんし、さらに上から樹脂製のフィルター1で栓をして固相抽出用カートリッジカラム4を作製した。

【0026】この固相抽出用カートリッジカラム4を用いて以下の手順で農薬の濃縮、回収率の測定を行った。

(1) 固相抽出用カートリッジカラム4を図2のように吸引マニホールド6にセットする。

(2) 吸引マニホールド6内に受器のメスフラスコ7をセットする。

(3) 吸引を開始して減圧し、吸引マニホールド6内を11～13mmHgに調節する。

(4) 5mlのアセトニトリルを試料注入用リザーバー5に入れ二方コック8を開き吸引する。

(5) 続けて、30mlの純水を通液させる。

(6) 10ppmに調整された6種類の標準農薬試料5mlを20mlのメスフラスコで40倍に希釈することにより得られ

た各0.25ppmに調整された6種類の農薬試料200mlを試料注入用リザーバー5に投入して固相抽出用カートリッジカラム4を通液させ各農薬成分をカートリッジカラム4内の吸着剤に濃縮させる。

(7) 液がカートリッジカラム4を抜け切った後、二方コック10を閉じ、試料注入用リザーバーを取付けたまま固相抽出用カートリッジカラム4を隣に移し、二方コック10に取付ける。

(8) 試料注入用リザーバー5に5mlアセトニトリルを加え、二方コック10を開き濃縮された農薬成分を溶出させメスフラスコ9導く。

(9) 濃縮された農薬成分をよく振とうし、20μlを高速液体クロマトグラフィーで分離しその面積値を求める。

(10) 各10ppmに調整された7種類の農薬標準試料20μlを高速液体クロマトグラフィーで分離しその面積値を求める。

(11) 濃縮成分の面積値/標準試料の面積値で回収率を求める。

【0027】吸着剤の濃縮能力が弱いと試料中の農薬が吸着剤に吸着されず又は吸着されたものがスムーズに脱着されず回収率が低下する。

【0028】回収率測定結果を表1に示した。すべての回収率が85%以上であることから試料の濃縮能力に優れていることが分かった。

【0029】実施例2

本発明における一般式(I)の化合物として52%ジビニルビフェニル(異性体混合物)150g、エチレングリコールジメタクリレート50gを用いた以外は、実施例1と同様の方法で合成、回収率の測定を行い、結果を表1に示した。回収率は、実施例1と同様に優れていた。

【0030】比較例1

純度60重量%のジビニルベンゼン200gを用いた以外は、実施例1と同様の方法で合成、回収率の測定を行い、結果を表1に示した。一部の回収率が低く、再現性にも乏しいことが分かった。

【0031】比較例2

エチレングリコールジメタクリレート160g、ステアリルメタクリレート40gを用いた以外は、実施例1と同様の方法で合成、回収率の測定を行い、結果を表1に示した。一部の回収率が低く、再現性にも乏しいことが分かった。

【0032】

【表1】

	回収率(%)			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
アシュラム	99.8	97.8	81.2	78.9
オキシン-Cu	99.5	95.6	85.1	30.3
メコプロップ	99.8	96.3	95.8	100.6
チウラム	100.1	98.7	85.7	100.9
イブロジオン	99.6	98.1	100.2	108.3
ベンスリド	100.4	99.2	100.4	103.7

【0033】

【発明の効果】本発明の架橋共重合体粒子は、吸着性及び脱着性がよく回収率に優れているので、農薬、ハログン系溶剤等の環境関連化合物の希薄溶液試料を作業性よく容易に濃縮でき、濃縮された試料は各種の分析に利用でき、各種の分析を容易に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

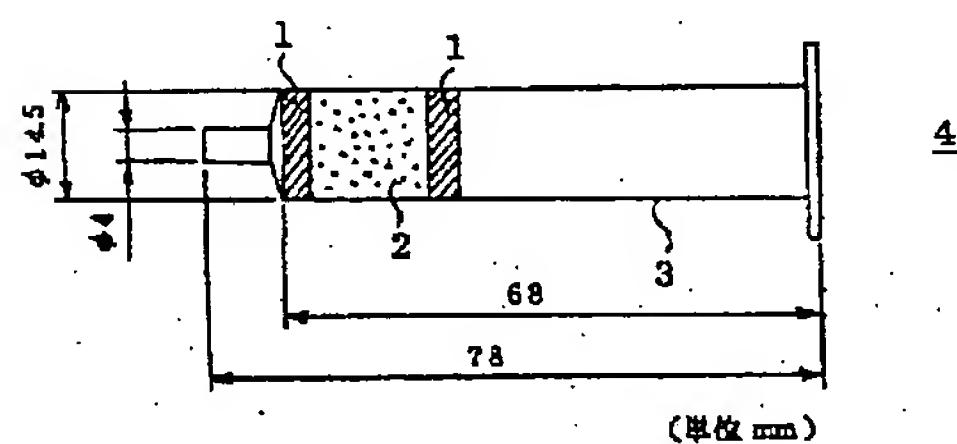
【図1】固相抽出用カートリッジカラムの模式図

【図2】農薬の濃縮、回収率の測定法の模式図

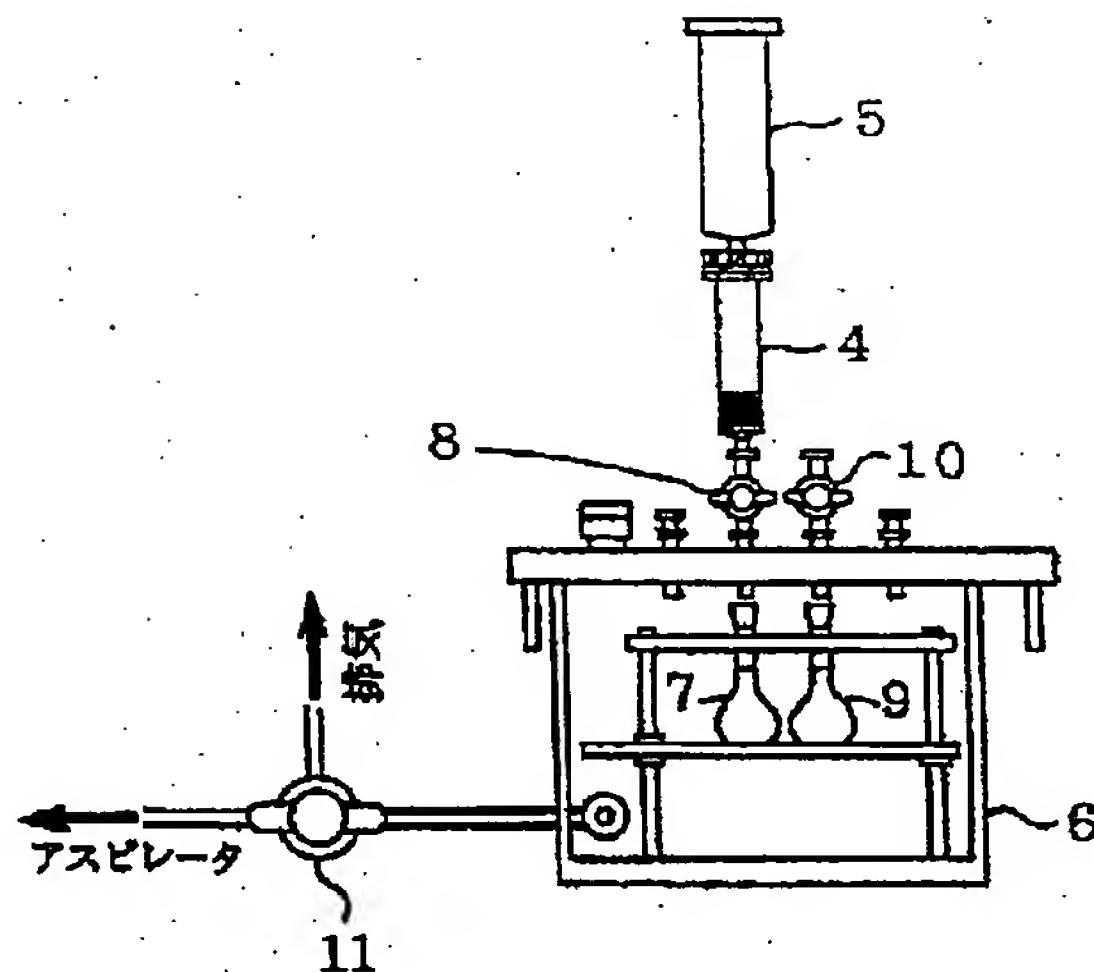
【符号の説明】

1. フィルター
2. 吸着剤
3. リザーバー
4. 固相抽出用カートリッジカラム
5. 試料注入用リザーバー
6. 吸引マニホールド
7. メスフラスコ
8. 二方コック
9. メスフラスコ
10. 二方コック

【図1】



【図2】



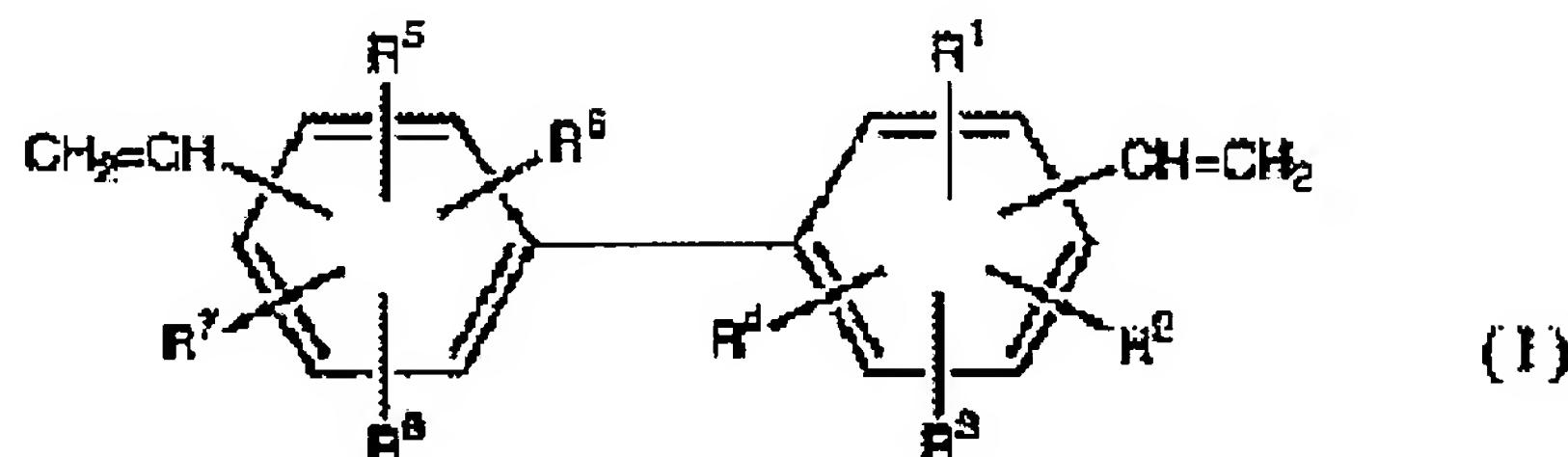
フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 JA04 JA06 JA07 JA08 JA13
JB14 JB26
4J100 AB15Q AE70P AE71P AE76P
AE77P AL08P AL09P AL62P
AL63P AL66P AM02P AM15P
AM21P AQ07P BA03P BA03Q
BA04P BA08P BB01Q BB03Q
BB05Q BB07Q BC04P BC07P
BC43P CA04 FA21 JA15

[PatentWeb Home](#)[Edit Search](#)[Return to Patent List](#)[Help](#) **Include in patent order**

MicroPatent® Worldwide PatSearch: Record 1 of 1

Reference: 49991/60505 D. Kim

[Family Lookup](#)**JP2002187904**

CROSSLINKED COPOLYMER PARTICLE AND PROCESS FOR ITS PREPARATION HITACHI CHEM CO LTD

**Inventor(s): ;AOYAMA TETSUYA ;BUTSUGAN MICHIO ;KUMAGAI YUGO
Application No. 2000388912 , Filed 20001221 , Published 20020705**

Abstract:

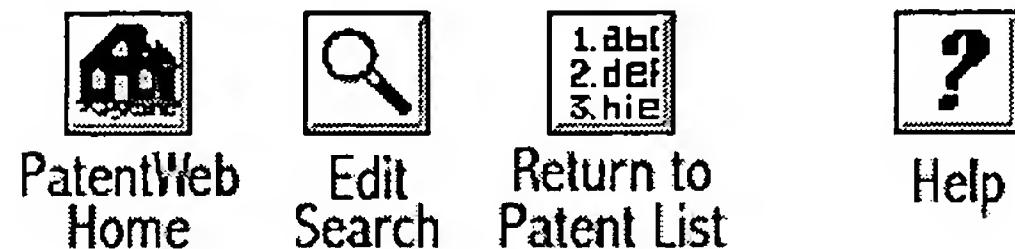
PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a crosslinked copolymer particle which is useful for a solid-phase extracting adsorbent excellent in recovery and good in workability, and to provide a process for preparing the same.

SOLUTION: The process for preparing the crosslinked copolymer particle comprises an aqueous suspension polymerization of 20-70 pts.wt. of (a) a monomer expressed by formula (I) (wherein, R1 through R8 are each independently hydrogen atom, a 1- 20C alkyl group, hydroxyl group, or a halogen atom) and 30-80 pts.wt. of (b) a polyhydric alcohol poly(meth) acrylate.

Int'l Class: C08F00218 C08F21234 C08F22020

MicroPatent Reference Number: 002334992

COPYRIGHT: (C) 2002 JPO



For further information, please contact:
[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

(19) Japanese Patent Office (JP)
(12) Official Gazette of Unexamined Patent Applications (A)

(11) Patent Application Publication No: 2002-187904 (P2002-187904A)
(43) Patent Application Publication Date: July 5, 2002 (2002.7.5)

(51) Int. Cl. ⁷	Identification Code	FI	Theme Code (Reference)
C 08 F 2/18 212/34 220/20	C 08 F 2/18 212/34 220/20		4J011 4J100

Request for Examination: Not yet received

Number of Claims: 3 OL (Total of 5 Pages)

(21) Patent Application No: 2000-388912 (P2000-388912)

(22) Patent Application Date: December 21, 2000 (2000.12.21)

(71) Applicant: 000004455
Hitachi Chemical Co., Ltd.
2-1-1, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) Inventor: Tetsuya AOYAMA
Hitachi Chemical Co., Ltd., Yamazaki Facility
4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken

(72) Inventor: Michio BUTSUGAN
Hitachi Chemical Co., Ltd., Yamazaki Facility
4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken

(72) Inventor: Yugo KUMAGAI
Hitachi Chemical Co., Ltd., Yamazaki Facility
4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken

Continued on Last Page

(54) [Title of the Invention] Crosslinked Copolymer Particles and Manufacturing Method

Therefor

(57) [Abstract]

[Problem] To provide crosslinked copolymer particles for use in an easy-to-use adsorbent for solid-phase extraction with a superior recovery rate, and a method for manufacturing these crosslinked copolymer particles.

[Solution] A method for manufacturing crosslinked copolymer particles, wherein aqueous suspension polymerization is performed on 20 to 70 ppw monomer (a) expressed by general formula (I) and 30 to 80 ppw polyhydric alcohol poly(meth)acrylic acid ester (b)

[Formula 1] (I)

(Here, R1 through R8 denote different hydrogen atoms, alkyl groups with 1 to 20 carbon atoms, hydroxyl groups and/or halogen atoms).

[Claims]

[Claim 1] A method for manufacturing crosslinked copolymer particles, wherein aqueous suspension polymerization is performed on 20 to 70 ppw monomer (a) expressed by general formula (I) and 30 to 80 ppw polyhydric alcohol poly(meth)acrylic acid ester (b)

[Formula 1] (I)

(Here, R1 through R8 denote different hydrogen atoms, alkyl groups with 1 to 20 carbon atoms, hydroxyl groups and/or halogen atoms).

[Claim 2] Crosslinked copolymer particles obtained using the manufacturing method in claim 1, wherein general formula (I) is a divinyldiphenyl.

[Claim 3] Crosslinked copolymer particles obtained using the manufacturing method in claim 1 or claim 2.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Application] The present invention relates to crosslinked copolymer particles for use in an adsorbent for solid-phase extraction, and a method for manufacturing these crosslinked copolymer particles.

[0002]

[Prior Art] The liquid-phase extraction method is most commonly used for extracting target substances from liquids. However, this method is difficult to use and requires a large amount of solvent.

[0003] Soon, the solid-phase extraction method will be used to process large amounts of target substances in connection with a method of synthesizing silica-based and polymer-based porous particles. This extraction method is easy to use and does not require a large amount of solvent. The following particles are known to be used in solid-phase extraction.

(1) Silica gels and chemically bonded silica gels in which the surface of the silica gel has been altered chemically

(2) Styrene-divinylbenzene copolymers

(3) (Meth)acrylic acid ester copolymers

[0004]

[Problem Solved by the Invention] Unfortunately, these particles experience the following problems. (1) Some of the target substance breaks down due to the impurities in the silica when a chemically bonded silica gel is used to perform an environmental analysis of synthetic antibacterial residues in meat.

[0005] (2) Styrene-divinyl benzene copolymers are not easy to use when processing aqueous solutions because of they are strongly hydrophobic.

[0006] (3) The target substance recovery rate is low in the case of (meth)acrylic acid ester copolymers because they are strongly hydrophilic. After coating an extraction tube filled with the copolymer and concentrating the substance, the organic solvent used in the extraction process causes the copolymer to expand. As a result, it is also difficult to use.

[0007] The purpose of the present invention is to solve these problems by providing crosslinked copolymer particles for use in an easy-to-use adsorbent for solid-phase extraction with a superior recovery rate, and a method for manufacturing these crosslinked copolymer particles.

[0008]

[Means of Solving the Problem]

(1) A method for manufacturing crosslinked copolymer particles, wherein aqueous suspension polymerization is performed on 20 to 70 ppw monomer (a) expressed by general formula (I) and 30 to 80 ppw polyhydric alcohol poly(meth)acrylic acid ester

(b)

[0009]

[Formula 1]

(I)

(Here, R1 through R8 denote different hydrogen atoms, alkyl groups with 1 to 20 carbon atoms, hydroxyl groups and/or halogen atoms).

(2) Crosslinked copolymer particles obtained using the manufacturing method in (1), wherein general formula (I) is a divinyldiphenyl.

(3) Crosslinked copolymer particles obtained using the manufacturing method in (1) or (2).

[0010]

[Embodiment of the Invention] In the compound (a) of the present invention expressed by general formula (I), R1 through R8 denote different hydrogen atoms, alkyl groups with 1 to 20 carbon atoms, hydroxyl groups and/or halogen atoms. The alkyl group with 1 to 20 carbon atoms can be a straight-chain alkyl group such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a pentyl group and a hexyl group, or a branched-chain alkyl group such as an isopropyl group, an isobutyl group, a tert-butyl

group or an isopentyl group. The halogen atoms can be Cl, Br, F or I. A monomer in which R1 through R3 in general formula (I) are hydrogen atoms is a divinyldiphenyl. There are no restrictions on the purity, but it should be at least 50% pure.

[0011] Examples of polyhydric alcohol poly(meth)acrylic acid esters (b) used in the present invention include alkylene glycol divinyl esters such as ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, propylene glycol diacrylate and propylene glycol dimethacrylate; polyalkylene glycol divinyl esters such as polyethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, polypropylene glycol diacrylate and polypropylene glycol dimethacrylate; and other vinyl-based monomers such as glycerin diacrylate, glycerin triacrylate, glycerin dimethacrylate, glycerin trimethacrylate, trimethylol propane diacrylate, trimethylol propane triacrylate, trimethylol propane dimethacrylate, trimethylol propane trimethacrylate, tetramethylol methane diacrylate, tetramethylol methane triacrylate, tetramethylol methane dimethacrylate, tetramethylol methane trimethacrylate, ethylene glycol diaryl ether, propylene glycol diaryl ether, polyethylene glycol diaryl ether, polypropylene glycol diaryl ether, glycerin diaryl ether, glycerin triaryl ether, trimethylol propane diaryl ether, trimethylol propane triaryl ether, tetramethylol methane diaryl ether, tetramethylol methane triaryl ether, tetramethylol methane tetraaryl ether, phenoxyethyl methacrylate, methacrylic acid phenoxytetraethylene glycol, methacrylic acid phenoxytetraethylene glycol, benzyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, dicyclopentenyl methacrylate, dicyclopentenyl oxyethyl methacrylate, N-vinyl-2-pyrolidone methacrylate, methacrylonitrile, methacrylamide, N-methylol methacrylamide, 2-hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxybutyl methacrylate, and 2-hydroxy-3-

phenyloxypropyl methacrylate. These compounds can be used alone or in combinations of two or more.

[0012] Aqueous suspension polymerization is suspension polymerization performed in an aqueous medium. The aqueous medium is essentially water, but an organic solvent can be dissolved in the water so long as it does not endanger the stability of the suspension system.

[0013] Aqueous suspension polymerization is performed in the presence of a polymerization initiator. The polymerization initiator should be a peroxide-based radical initiator or an azo-based radical initiator. Examples of peroxide-based radical polymerization initiators include benzoyl peroxide, 2-ethylhexyl perbenzoate, acetyl peroxide, isobutyryl peroxide, octanoyl peroxide, lauroyl peroxide, tert-butyl peroxide, cumene hydroperoxide, methylethyl ketone peroxide, 4,4,6-trimethylcyclohexanone di-tert-butylperoxyketal, acetone di-tert-butylperoxyketal, and diisopropyl hydroperoxide. Examples of azo-based polymerization initiators include 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), (1-phenylethyl) azodiphenyl methane, 2,2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), dimethyl 2,2'-azobisisobutyrate, 2,2'-azobis (2-methylbutyronitrile), 1,1'-azobis (1-cyclohexane carbonitrile), 2-(carbamoylazo) isobutyronitrile, 2,2'-azobis (2,4,4-trimethylpentane), 2-phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitrile, and 2,2'-azobis (2-methylpropane). These polymerization initiators can be used alone or in combinations of two or more.

[0014] Here, 0.05 to 10 ppw radical polymerization initiator is added to 100 ppw monomer with a single vinyl group. If less than 0.05 ppw is added, some unreacted monomer remains in the polymer microparticles. If more than 10 ppw is added, some of the radical polymerization initiator is wasted, it is more difficult to control the heat during polymerization, and the length of the molecule chains is unsatisfactory. The amount added depends on the type of monomer used, but ideally it should range between 0.1 and 4.0 wt% versus the total weight of the monomer.

[0015] The aqueous suspension polymerization should be performed in the presence of a dispersant. Examples of dispersants include aqueous cellulose derivatives such as polyvinyl alcohol, alkyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose and carboxyalkyl cellulose; macromolecular protective colloids such as sodium polyacrylate; and non-aqueous phosphoric acid salts such as tricalcium phosphate and hydroxyapatite. Here, 0.001 to 50 wt% dispersant should be added to the water.

[0016] If necessary, a dispersant aid such as an anionic surfactant can be added to the polymerization system in order adjust the particle diameter, and an aqueous inorganic salt can be added to the reaction system in order to prevent solubility in the monomer and water containing a non-soluble organic solvent.

[0017] Compounds (a) and (b), the dispersant, the polymerization initiator and, if necessary, the dispersant aid and organic solvent can be mixed together beforehand or added to the aqueous medium individually and then dispersed. Here, a high-speed

stirrer such as a homo-mixer (3000 to 8000 rpm) is used. Ideally, the high-speed stirrer should be used until the beginning of polymerization.

[0018] During polymerization itself, a normal stirrer (10 to 1000 rpm) such as a propeller mixer is used. The amount of aqueous medium used should be 1 to 50 ppw versus the entire weight of compounds (a) and (b) and the organic solvent. Here, the aqueous medium is water, but an organic solvent can be dissolved in the water so long as it does not endanger the stability of the suspension system. If an organic solvent that does not dissolve or dissolves poorly in water is added during polymerization, the crosslinked copolymer particles become porous.

[0019] The amount of organic solvent that dissolves should be less than 15 g per 100 g of water at 25°C. Examples include a fatty ester or aromatic ester such as toluene, xylene, ethyl benzene, diethyl benzene, heptanol, isoamyl alcohol, ethyl acetate, butyl acetate, dimethyl phthalate and diethyl phthalate; or some other well-known organic solvent such as monoethyl ether acetate ethylene glycol, hexane, octane or decane. The organic solvent used depends on the type of monomers used to obtain the polymer. One of these organic solvents or a combination of two or more can be used.

[0020] The ratio of organic solvent should range between 5 and 300 wt%, preferably between 20 and 200 wt%, and ideally between 50 and 100 wt%, versus the total amount of vinyl monomer. If the ratio is less than 5 wt% or greater than 300 wt%, then the porosity of the particles is unsatisfactory. The polymerization reaction is performed for 5 to 10 hours at a temperature between 60 and 90°C.

[0021] The spherical particles obtained in this manner should have a particle diameter between 1 and 200 μm , and ideally between 20 and 150 μm . These can be classified if necessary and used as an adsorbent for solid-phase extraction.

[0022]

[Working Examples] The following is an explanation of the present invention with reference to the working examples.

[0023] Working Example 1

A mixture of 100 g of 52% divinyldiphenyl (isomeric mixture) serving as the compound from general formula (I) in the present invention, 100 g of ethylene glycol dimethacrylate, 200 g of butyl acetate serving as the organic solvent that does not dissolve or dissolves poorly in water, 50 g of isoamyl alcohol and 1.0 g of azobis isobutyronitrile was suspended in 1.0 liter of a 0.1% methylcellulose aqueous solution, stirred at high speed (1500 rpm) using a homo-mixer for 1 hour at 70°C, and the particle diameter of the oil droplets was adjusted to between 30 and 100 μm . Afterwards, a reaction was performed for 6 hours at 80°C while stirring the mixture using an ordinary propeller mixer (200 rpm) in order to obtain crosslinked copolymer particles.

[0024] The particles were filtered, rinsed in 5 liters of ion-exchange water and 2 liters of acetone, and dried in a vacuum. The particles were then classified to a diameter between 40 and 90 μm , and used as an adsorbent for solid-phase extraction.

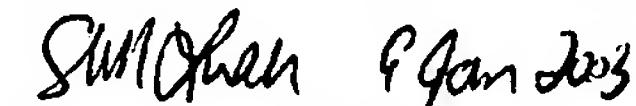
Shawn Lindholm Jan 2013

Shawn R. Lindholm, Assistant Director
Translation Center
University of Massachusetts Amherst

[0025] As shown in FIG 1, a plastic reservoir 3 containing plastic filters 1 was filled with 0.5 g of adsorbent 2 between the filters 1 to create a cartridge column 4 for solid-phase extraction.

[0026] Pesticides were then concentrated and the recovery rate measured using the cartridge column for solid-phase extraction 4 based on the following steps.

- (1) The cartridge column for solid-phase extraction 4 is set in the aspiration manifold 6 as shown in FIG 2.
- (2) A measuring flask 7 is set inside the aspiration manifold 6.
- (3) Suction is started and the pressure inside the aspiration manifold 6 is reduced to between 11 and 13 mmHg.
- (4) 5 ml of acetonitrile is added to the reservoir for target substance introduction 5, the two-way stopcock 8 is opened, and suction is created.
- (5) 30 ml of pure water is introduced.
- (6) 5 ml of six different common pesticides adjusted to 10 ppm is diluted by a factor of 40 in a 20 ml measuring flask to obtain 200 ml of a substance containing the six different pesticides adjusted to 0.25 ppm, which is added to the reservoir for target substance introduction 5, passed through the cartridge column for solid-phase extraction 4, and the pesticide component is concentrated in the adsorbent inside the cartridge column for solid-phase extraction 4.
- (7) After the liquid is shut off to the cartridge column 4 and the two-way stopcock 10 is closed, the cartridge column for solid-phase extraction 4 is moved away with the



Shawn R. Lindholm, Assistant Director
Translation Center
University of Massachusetts Amherst

reservoir for target substance introduction still attached and connected to the two-way stopcock 10.

(8) 5 ml of acetonitrile is added to the reservoir for target sample introduction 5, the two-way stopcock 10 is opened, and the concentrated pesticide component is eluted into the measuring flask 9.

(9) The concentrated pesticide component is shaken vigorously, 20 μ l is separated using high-performance liquid chromatography, and the area value is determined.

(10) 20 μ l of a reference substance containing seven different common pesticides adjusted to 10 ppm each is separated using high-performance liquid chromatography, and the area value is determined.

(11) The recovery rate is the area value of the concentrated component divided by the area value of the reference substance.

[0027] If the adsorptive power of the adsorbent is poor, the pesticides in the target substance are either not adsorbed by the adsorbent or adsorbed but not smoothly desorbed. In both cases, the recovery rate is poor.

[0028] The results of the recovery rate measurements are shown in Table 1. Because all of the recovery rates are higher than 85%, the substance concentrating power is considered superior.

[0029] Working Example 2

The synthesis and recovery rate measurement were performed in the same manner as the first working example except that 150 g of 52% divinyldiphenyl (isomeric mixture) was used as the compound in general formula (I) and 50 g of ethylene glycol

dimethacrylate was used. The results are shown in Table 1. As in the case of the first working example, the recovery rate is superior.

[0030] Comparative Example 1

The synthesis and recovery rate measurement were performed in the same manner as the first working example except that 200 g of 60% divinylbenzene was used. The results are shown in Table 1. Some of the recovery rates were lower, but were considered impossible to reproduce.

[0031] Comparative Example 2

The synthesis and recovery rate measurement were performed in the same manner as the first working example except that 160 g of ethylene glycol dimethacrylate and 40 g of stearyl methacrylate were used. The results are shown in Table 1. Some of the recovery rates were lower, but were considered impossible to reproduce.

[0032]

[Table 1]

Table 1

	Recovery Rate (%)			
	W.E. 1	W.E. 2	C.E. 1	C.E. 2
Asulam	99.8	97.8	81.2	78.9
Oxine-Cu	99.5	95.6	85.1	30.3
Mecoprop	99.8	96.3	95.8	100.6
Thiuram	100.1	98.7	85.7	100.9
Iprodione	99.6	98.1	100.2	106.3
Bensulide	100.4	99.2	100.4	103.7

[0033]

[Effect of the Invention] Because the crosslinked copolymer particles in the present invention have superior adsorptivity and desorptivity, and a high recovery rate, target
13

CERTIFIED: A TRUE TRANSLATION

Shawn Lindholm Jan 2003

Shawn R. Lindholm, Assistant Director
Translation Center
University of Massachusetts Amherst

substances diluted in solutions such as pesticides, halogen-based solvents and other environmental hazards can be easily concentrated and the concentrated substances can be easily analyzed.

[Brief Explanation of the Drawings]

[FIG 1] A schematic of a cartridge column for solid-phase extraction.

[FIG 2] A schematic of the method used to measure the concentration and recovery rate for a pesticide.

[Key to the Drawings]

- 1 ... filter
- 2 ... adsorbent
- 3 ... reservoir
- 4 ... cartridge column for solid-phase extraction
- 5 ... reservoir for target substance introduction
- 6 ... aspiration manifold
- 7 ... measuring flask
- 8 ... two-way stopcock
- 9 ... measuring flask
- 10 ... two-way stopcock

[FIG 1]

(units: mm)

Shawn Lindholm 4/20/03

Shawn R. Lindholm, Assistant Director
Translation Center
University of Massachusetts Amherst

[FIG 2]

↑ discharge
← aspirator

Continued From Front Page

F Terms (Reference)	4J011 JA06 JA07 JA08 JA13 JB14 JB26
	4J100 AB15Q AE70P AE71P AE76P AE77P AL08P AL09P AL62P AL63P AL66P AM02P AM15P AM21P AQ07P BA03P BA03Q BA04P BA08P BB01Q BB03Q BB05Q BB07Q BC04P BC07P BC43P CA04 FA21 JA15